Zur Kenntnis

der

1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure

und einiger ihrer Derivate

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde,
vorgelegt der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät der
Albert-Ludwigs-Universität zu
Freiburg im Breisgau

ACAD.
LUDOVIC.
BIBL.

von

Erich Koehler
aus Altenburg

Hof- und Universitätsbuchdruckerei
C. A. Wagner, Freiburg im Breisgau
1911

Dekan:
Geheimrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545323_0097

Die 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure ist zuerst von v. Hüllessem[1] dargestellt worden. Er erhielt sie nach der von Gattermann angegebenen Methode durch Diazotieren der 1,8-Naphtylaminsulfosäure und Austausch des Diazorestes gegen die Sulfingruppe mittels schwefliger Säure und Kupferpulver.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird die Sulfingruppe zur Sulfogruppe oxydiert, wärend sie in saurer Lösung abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt wird. Die entstehende Oxysulfosäure geht aber sogleich in ihr Anhydrid, das Naphtsulton, über.

Durch Reduktion der Naphtalinsulfosulfinsäure bildete sich die 1,8-Thionaphtolsulfosäure, die durch Anhydrisierung mit Phosphoroxychlorid das Thiosulton lieferte.

Bei der Behandlung der Sulfosulfinsäure mit Phosphoroxychlorid entstand nicht, wie man hätte erwarten dürfen, das 1,8-Naphtalindisulfon, sondern ein Gemisch von zwei sauerstoffärmeren Verbindungen, von denen sich die eine als Thiosulton erwies, während die andere ein Sauerstoffatom mehr enthielt und von v. Hüllessem für das 1,8-Naphtylensulfonsulfoxyd angesehen wurde. Beide Verbindungen sind in Natronlauge löslich. Beim

[1] v. Meerscheidt-Hüllessem, Zur Kenntnis der 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure. Inaugural-Dissertation, Freiburg i. Br. 1906.

Neutralisieren der alkalischen Lösung fällt zuerst ein gelber, bei stärkerem Ansäuern ein weißer Niederschlag aus. Letzterer hat die Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3S_2$. Der gelben Verbindung schreibt v. Hüllessem die Formel $C_{10}H_6O_2S_2$ zu. Beide Verbindungen sind danach mit ihrem Ausgangsmaterial isomer, unterscheiden sich aber davon durch ihre Schmelzpunkte und ihr sonstiges Verhalten.

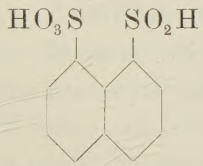
Löst man den gelben Niederschlag wieder in Natronlauge auf, so scheidet sich beim Erwärmen ein rotbraunes Produkt ab, dem v. Hüllessem die Formel $C_{10}H_6OS_2$ zuschreibt. Beim Ansäuern des Filtrates erhält man wieder die gleiche weiße Verbindung $C_{10}H_6O_3S_2$ wie vorher.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam gehen alle diese Verbindungen in das 1,8-Naphtylendisulfid über, das ebenfalls zuerst von v. Hüllessem dargestellt und dann später von Stötter[1] eingehender untersucht worden ist.

Da der Verlauf der Spaltung dieser Verbindungen in alkalischer Lösung noch nicht einwandsfrei feststand, habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Meigen die Spaltungsprodukte genau untersucht, besonders auch das Verhalten des Thiosultons, das ich zu diesem Zweck nach einem andern Verfahren herstellte. Außerdem gibt diese Arbeit noch einige Ergänzungen zu dem Verhalten der 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure und des 1,8-Naphtylendisulfids.

[1] H. Stötter, Zur Kenntnis des 1,8-Naphtylendisulfids. Inaugural-Dissertation, Freiburg i. Br. 1909.

1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure.



Die Sulfosulfinsäure stellte ich mir zunächst nach den Angaben von v. Hüllessem und Stötter her, bekam aber nur schlechte Ausbeuten.

Der Grund war offenbar in einer ungenügenden Diazotierung zu suchen. Die Naphtylaminsulfosäure löst sich beim Kochen mit Schwefelsäure nicht völlig auf, und die ungelöste Säure setzt sich nur schwer mit der salpetrigen Säure um.

Ich versuchte deshalb das Verfahren abzuändern, indem ich von dem löslichen Kaliumsalz der 1,8-Naphtylaminsulfosäure ausging. Von den verschiedenen Wegen, die ich eingeschlagen hatte, erwies sich folgender am zweckmäßigsten. Man läßt die Lösung des Kaliumsalzes und die Nitritlösung jede für sich gleichzeitig in Schwefelsäure einfließen. Zu diesem Zwecke werden 108 g naphtylaminsulfosaures Kalium in vier Litern warmem Wasser gelöst und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Diese Lösung läßt man aus einem Tropftrichter allmählich in einen sechs Liter fassenden Stutzen fließen, in dem sich

verdünnte Schwefelsäure befindet, die man aus 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 400 ccm Wasser hergestellt hat. Gleichzeitig fließt aus einem zweiten Tropftrichter langsam eine Lösung von 40 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser zu, und zwar in dem Maße, daß stets etwas Natriumnitrit im Überschuß vorhanden ist. Die Diazotierung geschieht unter Rühren und Eiskühlung und ist nach ungefähr zwei Stunden beendet. Zunächst scheidet sich die grau gefärbte Naphtylaminsulfosäure in sehr fein verteiltem Zustande ab, geht aber bald in die braun gefärbte Diazoverbindung über, die sich zum großen Teil, besonders bei guter Kühlung, abscheidet. Um den Diazorest gegen die Sulfingruppe auszutauschen, wurde, entsprechend den früheren Angaben von v. Hüllessem und Stötter, die Lösung unter ständigem Rühren in der Kälte mit schwefliger Säure gesättigt und unter weiterem Einleiten von schwefliger Säure allmählich mit 150 g Kupferpulver versetzt. Nach zwei bis drei Stunden hört die Stickstoffentwicklung auf, wodurch die Beendigung der Reaktion angezeigt wird. Die vorher ausgeschiedene Diazoverbindung verschwindet dabei, indem sie sich in die lösliche Sulfosulfinsäure umwandelt. Man filtriert nun von dem überschüssigen Kupferpulver ab und sättigt die filtrierte Lösung mit Kochsalz. Nach längerem Stehen scheidet sich das saure Natriumsalz der 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure als fein kristallinischer Niederschlag ab.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 80% der Theorie. Es hat sich gezeigt, daß die Ausbeuten wesentlich besser waren, wenn man statt der käuflichen Kupferbronze Kupferpaste benutzte, die aus Kupfersulfatlösung und Zinkstaub hergestellt war.

Saures Natriumsalz der 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure.

$C_{10}H_7O_5S_2Na$ (+ $1^1/_3$ H_2O).

Um das Natriumsalz analysenrein zu erhalten, wurde es mit Alkohol erwärmt und so viel Wasser zugegeben, daß sich das Salz gerade löste. Auf diese Weise war eine bessere Trennung vom Kochsalz möglich, als wenn man nur mit Wasser anrührte, wie v. Hüllessem angibt. Die filtrierte Lösung wird mit absolutem Alkohol bis zur Trübung versetzt. Das saure sulfosulfinsaure Natrium scheidet sich dann in glänzenden Blättchen aus. Es kristallisiert in zwei äußerlich wenig verschiedenen Formen. Die eine enthält, wie auch v. Hüllessem angibt, $1^1/_3$ Mol. Kristallwasser, die andere ist wasserfrei.

Wasserbestimmung.

a) 0,1400 g Substanz: 0,0104 g H_2O.

$C_{10}H_7O_5S_2Na + 1^1/_3 H_2O$ (Mol.-Gew. = 318).

Berechnet:	Gefunden:
7,54 % H_2O.	7,43 % H_2O.

b) 0,8780 g Substanz verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° nur 0,0050 g H_2O.

Bleisalz der 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure.

$C_{10}H_6O_5S_2Pb$.

Versetzt man die warme Lösung des sauren Natriumsalzes mit einer Lösung von Bleiacetat, so scheidet sich beim Erkalten das neutrale Bleisalz in grauen verfilzten

Nadeln ab. In Alkohol und Wasser ist es sehr schwer löslich. Aus verdünntem Eisessig kristallisiert es in weißen Nadeln. Es enthält kein Kristallwasser.

Bleibestimmung.

0,3048 g Substanz: 0,1923 g $PbSO_4$.
$C_{10}H_6O_5S_2Pb$ (Mol.-Gew. = 477).

Berechnet:	Gefunden:
43,40% Pb.	43,09% Pb.

Eisensalz der Naphtalinsulfosulfinsäure.

$(C_{10}H_7O_5S_2)_3Fe$.

Wenn man zu einer angesäuerten konzentrierten Lösung der Naphtalinsulfosulfinsäure eine ebenfalls konzentrierte Lösung von Eisenchlorid gibt, so scheidet sich das saure Eisensalz in braunen Nadeln aus, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Sie enthalten kein Kristallwasser.

Eisenbestimmung.

0,3174 g Substanz: 0,0306 g Fe_2O_3.
$(C_{10}H_7O_5S_2)_3Fe$ (Mol.-Gew. = 869).

Berechnet:	Gefunden:
6,44 % Fe.	6,74 % Fe.

Freie 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure.

Die freie Naphtalinsulfosulfinsäure kann sowohl aus dem Natriumsalz als auch aus dem Eisen- oder Bleisalz dargestellt werden. Die letzte Art verdient den Vorzug,

da sich das Blei am leichtesten quantitativ entfernen läßt.

a) Aus dem sauren Natriumsalz.

Man stellt eine konzentrierte Lösung des Salzes her und leitet längere Zeit gasförmige Salzsäure ein, wobei sich die freie 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure und Kochsalz abscheidet. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig erhält man sie grobkristallinisch.

b) Aus dem Eisensalz.

Man stellt eine konzentrierte wässrige Lösung des Eisensalzes her und fällt in der Siedehitze das Eisen mit Ammoniak aus. Das Filtrat vom Eisenhydroxyd enthält dann das Ammoniumsalz der Sulfosulfinsäure. Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in diese Lösung fällt die freie Sulfosulfinsäure als fein kristallinischer Niederschlag aus.

c) Aus dem Bleisalz.

Das Bleisalz wird in Wasser aufgeschwemmt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Erwärmen zerlegt. Von dem ausgeschiedenen Bleisulfid filtriert man ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Es bleibt ein gelber Rückstand, der auf Ton abgepreßt wird. Nach dem Trocknen wird er aus Alkohol umkristallisiert, dem man so viel Wasser zusetzt, daß sich die Säure gerade löst. Auf Zusatz von absolutem Alkohol bis zur Trübung fällt die freie 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure als gelber, feinkristallinischer Niederschlag aus. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln, außer Eisessig, dagegen sehr schwer löslich. Beim Erhitzen bis auf 300° zeigte sie keine Veränderung.

Schwefelbestimmung.

0,1848 g Substanz: 0,3191 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_8O_5S_2$ (Mol.-Gew. = 272).

Berechnet:	Gefunden:
23,53 % S.	23,71 % S.

Umsetzung der 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure mit Jodmethyl.

Alle Versuche, die Sulfosulfinsäure mit Jodmethyl durch Erwärmen auf dem Wasserbade umzusetzen, scheiterten daran, daß sich das Jodmethyl größtenteils im Kühler und nicht in der Flüssigkeit befand. Die Umsetzung wurde deshalb im Rohr vorgenommen.

Zu diesem Zweck wurden 3 g saures Natriumsalz mit Alkohol zu einem dünnen Brei angerührt und mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 0,8 g Natriumhydroxyd versetzt. Nach Zusatz von 5 g Jodmethyl wurde das zugeschmolzene Rohr im Dampftopf 2—3 Stunden lang erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde abgesaugt und der Rückstand gut ausgewaschen, erst mit alkalihaltigem Alkohol zur Entfernung des Jods, dann mit reinem Alkohol. Daß eine Umsetzung stattgefunden hatte, zeigte sich beim Zufügen von Bariumchlorid zur wässrigen Lösung des Reaktionsproduktes. Es bildete sich kein Niederschlag, während das saure Natriumsalz der Naphtalinsulfosulfinsäure mit Bariumchlorid ein in Wasser schwer lösliches Bariumsalz gibt.

Das erhaltene Natriumsalz der Naphtalin-8-Methylsulfon-1-sulfosäure ist in Alkohol und andern organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Essigsäure unlöslich;

in Wasser ist es so leicht löslich, daß es auch auf Zusatz von Alkohol nicht wieder ausfällt.

Wegen der großen Löslichkeit in Wasser war es nicht möglich, ein reines, von Jodnatrium freies Produkt zu erhalten. Infolgedessen fiel die Natriumbestimmung zu hoch aus.

Natriumbestimmung.

0,1860 g Substanz: 0,0483 g Na_2SO_4.
$C_{11}H_9O_5S_2Na$ (Mol.-Gew. = 308).

Berechnet:	Gefunden:
7,50 % Na.	8,41 % Na.

Umsetzung der 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure mit Benzylchlorid.

Alle Versuche, das saure naphtalinsulfosulfinsaure Natrium zu benzylieren, mißlangen. Die Ursache ist vielleicht in einer Beeinflussung durch die in Peri-Stellung befindliche Sulfogruppe zu suchen.

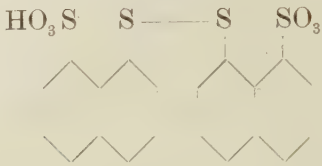
Das Natriumsalz (1 Mol.) wurde in alkoholischer Lösung mit einem großen Überschuß von Benzylchlorid (4 Mol.) und Natriumhydroxyd (10 Mol.) längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Wie die Analysen ergaben, trat hierbei keine Umsetzung ein, es wurde vielmehr nur das unveränderte Ausgangsmaterial wieder gewonnen.

Schwefelbestimmung.

0,1190 g wasserfreie Substanz: 0,1903 g $BaSO_4$.
$C_{10}H_7O_5S_2Na$ (Mol.-Gew. = 294).

Berechnet:	Gefunden:
21,80 % S.	21,96 % S.

Naphtalin-1,1¹-disulfid-8,8¹-disulfosäure.



Wie Möhlau und Bucherer[1] gezeigt haben, lassen sich organische Disulfide dadurch gewinnen, daß man Diazoverbindungen mit Natriumdisulfid umsetzt. Ich benutzte diese Methode mit gutem Erfolg zur Darstellung der Naphtalin-1,1¹-disulfid-8,8¹-disulfosäure.

Als Ausgangsmaterial diente das 1,8-naphtylaminsulfosaure Kalium. 108 g dieses Salzes werden in schwefelsaurer Lösung unter guter Kühlung nach der bei der Sulfosulfinsäure angegebenen Vorschrift diazotiert. Die feste Diazoverbindung, die sich fast quantitativ abscheidet, wird dann abgesaugt und weiterhin mit Natriumdisulfid umgesetzt.

In einer Porzellankasserolle werden 80 g Natriumsulfid mit 80 ccm Wasser und 8 g Schwefelblumen erwärmt, bis alles gelöst ist. Nach dem Erkalten gibt man eine Lösung von 25 g Natriumhydroxyd in 80 ccm Wasser hinzu. Zu dieser in einem Stutzen befindlichen Lösung wird unter Rühren und Eiskühlung allmählich die in $1^1/_2$ Liter Wasser verteilte Diazoverbindung gegeben. Dabei tritt eine lebhafte Stickstoffentwicklung auf. Zu starkes Aufschäumen wird durch Zusatz von etwas Alkohol verhindert. Wenn die Diazoverbindung vollständig eingetragen ist, rührt man, ohne weiter zu kühlen, noch 2—3 Stunden weiter, bis die Stickstoff-

[1] Möhlau und Bucherer, Farbenchemisches Praktikum.

entwicklung beendet ist. Sättigt man die filtrierte Lösung mit Kochsalz, so fällt das Natriumsalz der Naphtalin-1,1¹-disulfid-8,8¹-disulfosäure als fein kristallinischer brauner Niederschlag aus. Die Ausbeute beträgt ungefähr 82% der Theorie. In Wasser ist das Salz sehr leicht, in allen organischen Lösungsmitteln dagegen sehr schwer löslich. Es zeigt keinen Schmelzpunkt. Beim Erhitzen mit 20-prozentiger Salzsäure im Rohr auf 200° wird aller Schwefel abgespalten und man erhält Naphtalin. Versetzt man die konzentrierte Lösung des Natriumsalzes mit einer ebenfalls konzentrierten Lösung von Ferrichlorid, so kristallisiert das Eisensalz nach kurzem Stehen in der Kälte in braunen Nadeln aus. Es ist dasselbe Salz, das v. Hüllessem aus thionaphtolsulfosaurem Natrium mit Eisenchlorid erhalten hatte. In diesem Falle wirkte das Eisenchlorid gleichzeitig oxydierend.

Da sich das Natriumsalz der Disulfiddisulfosäure wegen seiner großen Löslichkeit in Wasser nicht umkristallisieren läßt, so wurde zur Analyse das Bleisalz verwendet.

Bleisalz der Naphtalin-1,1¹-disulfid-8,8¹-disulfosäure.

Das rohe Natriumsalz wurde mit konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen, dann in wenig Wasser gelöst und mit reiner konzentrierter Kochsalzlösung ausgesalzen. Eine konzentrierte Lösung des auf diese Weise gereinigten Natriumsalzes ergab beim Versetzen mit Bleiacetatlösung einen grobkristallinischen, braunen Niederschlag, der in Alkohol und Wasser schwer löslich war. Durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure

erhält man das Bleisalz in weißen, asbestartigen Nadeln, die ein Molekül Kristallwasser enthalten.

Wasserbestimmung.

0,3361 g Substanz: 0,0070 g H_2O.

$(C_{10}H_6O_3S_2)_2Pb + H_2O$ (Mol.-Gew. = 701).

Berechnet:	Gefunden:
2,57 % H_2O.	2,08 % H_2O.

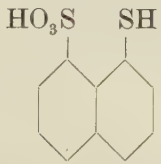
Bleibestimmung.

0,3291 g wasserfreie Substanz: 0,1475 g $PbSO_4$.

$(C_{10}H_6O_3S_2)_2Pb$ (Mol.-Gew. = 683).

Berechnet:	Gefunden:
30,31 % Pb.	30,61 % Pb.

1,8-Thionaphtolsulfosäure.



Zur Darstellung der 1,8-Thionaphtolsulfosäure gibt es verschiedene Möglichkeiten. v. Hüllessem stellte sie dar durch Reduktion des naphtalinsulfosulfinsauren Natriums mit Zinn und Salzsäure. Nachdem die Hauptmenge der Salzsäure durch Eindampfen entfernt ist, fällt man das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Beim Eindampfen des Filtrates scheidet sich dann das thionaphtolsulfosaure Natrium ab.

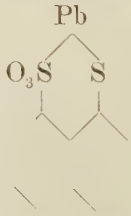
Stötter hat bereits vergeblich versucht, die 1,8-Rhodannaphtalinsulfosäure darzustellen, um daraus durch Verseifung die Thionaphtolsulfosäure zu gewinnen; auch mir ist es auf keine Weise gelungen, die Rhodanverbindung zu bekommen. Ich erhielt stets, wie Stötter, das bei 155° schmelzende Sulton. Das Diazosulfat setzt sich mit Wasser zur 1,8-Naphtolsulfosäure um, aus der dann durch Anhydrisierung das Sulton entsteht.

Die dritte Möglichkeit, zur Thionaphtolsulfosäure zu gelangen, besteht in der Reduktion der Naphtalin-1,1¹-disulfid-8,8¹-disulfosäure. Diese Reduktion nahm ich in verschiedener Weise vor: mit Zinkstaub und Essig-

säure, Eisen und Essigsäure, Zinn und Salzsäure. Letzteres erwies sich am geeignetsten, da sich das Zinn am leichtesten wieder quantitativ entfernen läßt.

25 g naphtalindisulfiddisulfosaures Natrium wurden mit 12 g granuliertem Zinn und 30 ccm konzentrierter Salzsäure erhitzt, bis alles Zinn gelöst war und die vorher dunkle Lösung hellgelb aussah, was ungefähr 1 bis 2 Stunden dauerte. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt, filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft, um die Salzsäure zu entfernen. Aus der wässrigen Lösung des Rückstandes wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Beim Eindampfen des Filtrates vom Schwefelzinn scheidet sich das thionaphtolsulfosaure Natrium ab. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man es in weißen Blättchen, die im Aussehen mit den durch Reduktion der Naphtalinsulfosulfinsäure erhaltenen Kristallen übereinstimmen.

Bleisalz der Thionaphtolsulfosäure.



Versetzt man eine konzentrierte Lösung des sauren thionaphtolsulfosauren Natriums mit Bleiacetat, so fällt das Bleisalz als zitronengelber Niederschlag aus, der in Wasser, Alkohol, Essigsäure und andern organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Man kristallisiert es um, indem man es mit Wasser erwärmt und so viel verdünnte Salpetersäure zusetzt, daß es gerade ge-

löst wird. Die überschüssige Salpetersäure wird dann vorsichtig durch wässriges Ammoniak abgestumpft; das thionaphtolsulfosaure Blei scheidet sich dann als gelber, feinkristallinischer Niederschlag aus. Es enthält kein Kristallwasser.

Bleibestimmung.

0,4134 g Substanz: 0,2793 g $PbSO_4$.

$C_{10}H_6O_3S_2Pb$ (Mol.-Gew. = 445).

Berechnet:	Gefunden:
46,52 % Pb.	46,14 % Pb.

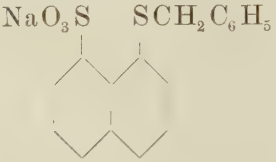
In gleicher Weise erhält man das Quecksilbersalz, wenn man zu der Lösung des thionaphtolsulfosauren Natriums eine Lösung von Quecksilberchlorid gibt. Es ist ebenfalls ein gelber Niederschlag, der in Wasser aber viel leichter löslich als das Bleisalz ist.

Oxydation der Thionaphtolsulfosäure zur Disulfiddisulfosäure.

Während Merkaptane in der Regel leicht durch den Luftsauerstoff in alkalischer Lösung oxydiert werden, zeigt sich die Thionaphtolsulfosäure selbst bei mehrstündigem Durchleiten von Luft in alkalischer Lösung beständig.

Durch 3-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd wird sie jedoch langsam zu Naphtalin-1,1¹-disulfid-8,8¹-disulfosäure oxydiert. Mit 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd verläuft die Oxydation verhältnismäßig rasch.

Umsetzung der Thionaphtolsulfosäure mit Benzylchlorid.



2,5 g saures Natriumsalz der Thionaphtolsulfosäure (1 Mol.) wurden mit 20 ccm Alkohol und 6,5 g Benzylchlorid (5 Mol.) erwärmt. Dann wurde eine konzentrierte alkoholische Natronlauge hinzugegeben, die 6 g Natriumhydroxyd (15 Mol.) enthielt, und zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Dabei trat eine reichliche Kochsalzabscheidung ein. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, um das überschüssige Benzylchlorid zu entfernen. Der Inhalt des Kolbens wurde dann filtriert, etwas eingeengt und mit Kochsalz ausgesalzen. Es entstand ein gelber Niederschlag, der leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Pyridin war; in Äther und Ligroin war er unlöslich. Aus einer Mischung von Toluol und wenig Alkohol kristallisierte er auf Zusatz von Ligroin in weißen, asbestartigen Nadeln, die bei 263° schmolzen. Wie aus der Analyse hervorgeht, stellen sie den Benzyläther des 1,8-thionaphtolsulfosauren Natriums dar.

In einigen Fällen erhielt ich beim Aussalzen keine feste Ausscheidung, sondern eine gelbbraune, verharzte Masse, die sich in Alkohol und Natriumkarbonat löste, während sie in Äther und Ligroin unlöslich war. Wurde sie kurze Zeit mit Benzol erwärmt, so gingen die Verunreinigungen in Lösung, und es hinterblieb ein rein weißer,

fester Rückstand. Aus einer Mischung von Toluol und Alkohol kristallisierte er in feinen weißen Nadeln, die sich gleichfalls, dem Verhalten, Schmelzpunkt und Aussehen nach, als das Natriumsalz der Benzylsulfidnaphtalinsulfosäure erwiesen.

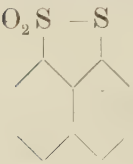
Schwefelbestimmung.

0,1412 g Substanz: 0,1850 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{13}O_3S_2Na$ (Mol.-Gew. = 352).

Berechnet:	Gefunden:
18,18 % S.	17,99 % S.

Thiosulton.



Das Thiosulton ist bereits von v. Hüllessem durch Behandeln der Thionaphtolsulfosäure mit Phosphoroxychlorid dargestellt worden.

Das Zinnsalz, das man bei der Darstellung der Thionaphtolsäure durch Reduktion der Sulfosulfinsäure oder der Disulfiddisulfosäure zunächst bekommt, ist zur Anhydrisierung nicht geeignet, da man bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid verharzte Massen und daher schlechte Ausbeuten erhält. Dagegen verläuft die Reaktion glatt, wenn man wenigstens die Hauptmenge des Zinns mit Schwefelwasserstoff entfernt hat.

15 g gut getrocknetes saures thionaphtolsulfosaures Natrium werden mit 100 g frischem Phosphoroxychlorid eine Stunde lang erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch unter Umrühren auf Eis gegossen. Dies muß sehr langsam geschehen, sonst schmilzt die ganze Masse infolge der Erwärmung zusammen, und man bekommt schlechte Ausbeuten. Nachdem sich das Phosphoroxychlorid vollständig zersetzt hat, scheidet sich ein gelb bis braun gefärbter kristallinischer Niederschlag aus. Er wird abfiltriert und durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle gereinigt. Die beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden Kristalle des Thiosultons schmelzen bei 144°.

Einwirkung von Natronlauge auf das Reaktionsprodukt des 1,8-naphtalinsulfonsulfinsauren Natriums mit Phosphoroxychlorid.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, entsteht nach den Untersuchungen von v. Hüllessem und Stötter bei der Behandlung der 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure mit Phosphoroxychlorid ein Gemisch aus dem Anhydrid der 1,8-Thionaphtolsulfosäure (Thiosulton) und dem 1,8-Naphtylensulfonsulfoxyd. Durch wiederholtes Ausziehen mit Äther ließen sich beide Verbindungen voneinander trennen.

Zur Darstellung dieses Gemisches wurden 20 g saures sulfosulfinsaures Natrium mit 200 g Phosphoroxychlorid eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt und in Eiswasser gegossen. Die alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes wurde durch Kochen mit Tierkohle gereinigt.

v. Hüllessem erhielt bei der Neutralisation der alkalischen Lösung des Gemisches von Thiosulton und Naphtylensulfonsulfoxyd eine gelbe, bei 75—80° schmelzende Verbindung, die er für das Naphtylendisulfoxyd hielt. Aus dem Filtrat bekam er bei stärkerem Ansäuern weiße Nadeln, die bei 150° unter Zersetzung zu schmelzen begannen. Ihrer Zusammensetzung nach sollten sie das Anhydrid der Naphtalindisulfinsäure oder eine

isomere Verbindung sein. Bei längerem Erwärmen der alkalischen Lösung des gelben Naphtylensulfonsulfoxyds schied sich ein rotbrauner Niederschlag ab, den v. Hüllessem für das Naphtylensulfidsulfoxyd oder den Naphtylenthiosulfinsäureester ansah.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche beobachtete ich qualitativ die gleichen Erscheinungen, doch stimmten die Schmelzpunkte und die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen nicht durchweg mit den Angaben von v. Hüllessem überein.

Da dies möglicherweise davon herrühren konnte, daß ich bei der Behandlung der Sulfosulfinsäure mit Phosphoroxychlorid ein Gemisch von etwas anderer Zusammensetzung bekommen hatte, da sich ferner die beiden Bestandteile dieses Gemisches verschieden verhalten konnten, untersuchte ich zunächst das Verhalten des reinen Thiosultons zu Natronlauge.

Einwirkung von Natronlauge auf das Thiosulton.

5 g Thiosulton wurden in 10-prozentiger Natronlauge unter Erhitzen gelöst. Hierbei scheidet sich bereits eine kleine Menge eines rotbraunen Niederschlags ab, der über Asbest abfiltriert wurde. Beim Neutralisieren des Filtrats mit verdünnter Salzsäure erhielt ich 2 g der erwähnten gelben Verbindung, bei stärkerem Ansäuern schieden sich 2,2 g der weißen, bei 150° schmelzenden Nadeln aus.

Die gelbe Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Alkalien. Sie verhält sich genau ebenso wie der gelbe Niederschlag, den ich aus dem Gemisch von Thiosulton und Naphtylensulfonsulf-

oxyd mit Natronlauge beim Neutralisieren erhalten hatte. Kocht man die alkalische Lösung, so scheidet sich wie vorher ein rotbrauner Niederschlag ab. Beim Neutralisieren des Filtrates erhält man wieder die gelbe und bei stärkerem Ansäuern die weiße Verbindung.

Wird der gelbe Niederschlag wieder in Natronlauge gelöst, so bildet sich beim Kochen wieder ein rotes Produkt, und beim Ansäuern erhält man erst wieder die gelbe, dann die weiße Verbindung. Dies konnte noch zweimal wiederholt werden.

Die rotbraunen Abscheidungen wurden vereinigt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt so rote Blättchen und Nadeln, die bei 119° schmolzen. Wie ihr ganzes Verhalten zeigte und durch die Analyse bestätigt wurde, sind sie nicht, wie v. Hüllessem meinte, Naphtylensulfidsulfoxyd, sondern reines Naphtylendisulfid.

Schwefelbestimmung.

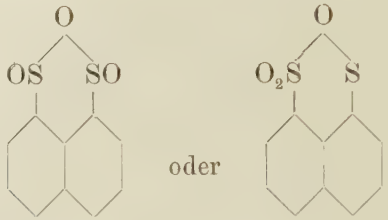
0,2132 g Substanz: 0,5242 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_6S_2$ (Mol.-Gew. = 190).

Berechnet:	Gefunden:
33,69% S.	33,76% S.

Die weiße Verbindung, erhalten durch stärkeres Ansäuern der vom gelben Niederschlag abfiltrierten neutralen Lösung, ergab nach dem Umkristallisieren aus Alkohol weiße Nadeln, die bei 150° unter Zersetzung zu schmelzen begannen. Sie sind löslich in Alkohol und Benzol und lassen sich, entgegen der Angabe von v. Hüllessem, aus der alkalischen Lösung unverändert abscheiden. Die Analyse stimmte mit der von v. Hüllessem überein und ergab die Bruttoformel $C_{10}H_6O_3S_2$.

v. Hüllessem hat hierfür folgende Konstitution angenommen:



Schwefelbestimmung.

0,2087 g Substanz: 0,4079 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_6O_3S_2$ (Mol.-Gew. = 238).

Berechnet:	Gefunden:
26,92 % S.	26,84 % S.

Wie die Analysen zeigen, ist der beim Neutralisieren der alkalischen Lösung des Thiosultons ausfallende gelbe Niederschlag keine einheitliche Verbindung, wie v. Hüllessem annahm, sondern ein Gemisch. Die Analysen der getrockneten, noch nicht umkristallisierten Verbindung ergaben folgende Zahlen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2239 g Substanz: 0,4645 g CO_2 und 0,0614 g H_2O.

Gefunden: 56,58 % C.
3,07 % H.

Schwefelbestimmung.

0,1651 g Substanz: 0,3666 g $BaSO_4$.

Gefunden: 30,49 % S.

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich aus verschiedenen Proben wechselnde Werte.

Zur Vergleichung seien hier die theoretischen Werte für Verbindungen mit 1 und 2 Sauerstoffatomen angegeben:

	$C_{10}H_6OS_2$ (Mol.-Gew. 206)	$C_{10}H_6O_2S_2$ (Mol.-Gew. 222)
C	58,20 %	54,05 %
H	2,93 %	2,72 %
S	31,07 %	28,87 %

Durch mehrmaliges Ausziehen des gut getrockneten gelben Niederschlags mit Ligroin erhielt ich zunächst gelbe Kristallblättchen vom F. P. 74—75°, die sich identisch erwiesen mit der durch Oxydation des Naphtylendisulfids erhaltenen Verbindung. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_6O_2S_2$. Die Verbindung ist demnach ein Naphtylendisulfoxyd.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1653 g Substanz: 0,3271 g CO_2 und 0,0413 g H_2O.

$C_{10}H_6O_2S_2$ (Mol.-Gew. = 222).

Berechnet:	Gefunden:
54,05 % C.	53,97 % C.
2,72 % H.	2,80 % H.

Bei weiterem Auskochen mit Ligroin erhielt ich gelbliche Blättchen vom F. P. 81°. Nach der Schwefelbestimmung kommt diesen die Formel $C_{10}H_6OS_2$ zu.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde mit einer andern Menge ausgeführt, die zwar denselben Schmelzpunkt zeigte, die aber von einer andern Darstellung herrührte. Nach dieser Bestimmung schien noch ein Gemisch mit $C_{10}H_6O_2S_2$ vorzuliegen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1685 g Substanz: 0,3484 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.

Gefunden: 56,23% C.
3,10% H.

Schwefelbestimmung.

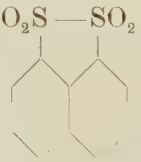
0,1864 g Substanz: 0,4227 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_6OS_2$ (Mol.-Gew. = 206).

Berechnet:	Gefunden:
31,07% S.	31,14% S.

Der in Ligroin unlösliche Teil wurde aus verdünntem Alkohol fraktioniert kristallisiert. Die am höchsten, bei 112—115°, schmelzende Fraktion wurde dann nochmals aus Äther umkristallisiert, wobei ich zitronengelbe feine Nädelchen bekam, die bei 136° schmolzen. Eine gleiche Verbindung hatte ich auch in geringer Menge als Zwischenstufe bei der Oxydation des 1,8-Naphtylendisulfids mit 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd erhalten.

Die Analyse ergab die Anwesenheit von 4 Sauerstoffatomen im Molekül. Die Verbindung stellt also das Naphtylendisulfon dar:



Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

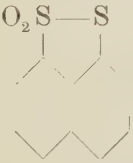
0,1142 g Substanz: 0,1972 g CO_2 und 0,0222 g H_2O.

$C_{10}H_6O_4S_2$ (Mol.-Gew. = 254).

Berechnet:	Gefunden:
47,24% C.	47,09% C.
2,36% H.	2,17% H.

Bei der Spaltung des Thiosultons mit Natronlauge sind also Verbindungen entstanden, die teils mehr, teils weniger Sauerstoff enthalten als das Thiosulton. Es muß demnach eine Oxydation stattgefunden haben. Aus den Versuchen, die ich anstellte, um das Thiosulton zu oxydieren, geht aber hervor, daß es gegen mittelstarke Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd, beständig ist, und durch starke, wie Chromsäure und Kaliumpermanganat, zerstört wird.

Mithin kann man wohl annehmen, daß sich das Thiosulton, dem die Konstitution



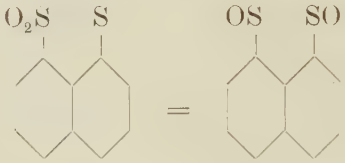
zukommt, in alkalischer Lösung in eine Verbindung von der Konstitution

umlagert, die also das Naphtylendisulfoxyd darstellt. Dies vermag nun einerseits Sauerstoff abzugeben und anderseits Sauerstoff aufzunehmen. In Wirklichkeit werden diese Verbindungen in der alkalischen Lösung als Hydrate vorhanden sein. Da aber deren Konstitution

nicht bekannt ist, habe ich im folgenden die Formeln der Anhydride angenommen.

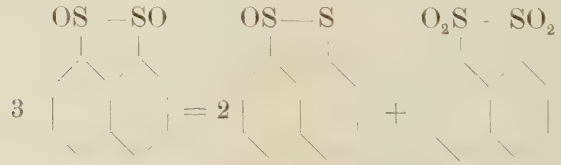
Auf Grund der Analysen lassen sich die Vorgänge bei der Spaltung des Thiosultons mit Natronlauge folgendermaßen erklären.

Beim Erhitzen der alkalischen Lösung lagert sich das Thiosulton vollständig in das Naphtylendisulfoxyd



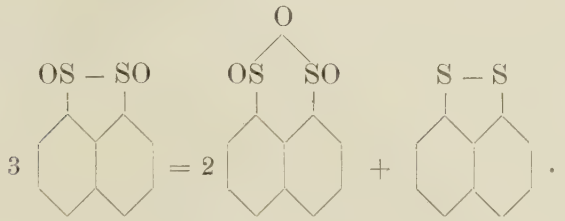
um. Diese Verbindung kristallisiert in hellgelben Blättchen vom F. P. 74—75°.

Darauf tritt eine weitere Reaktion ein; indem zwei Moleküle des Disulfoxyds je ein Sauerstoffatom abgeben, oxydieren sie ein drittes Molekül zum Naphtylendisulfon, das in gelben Nadeln vom F. P. 136° kristallisiert. Sie selbst gehen dabei in Naphtylenthiosulfinsäureester über, der in gelb bis gelbrot gefärbten Blättchen kristallisiert, die bei 81—82° schmelzen.



Diese drei Verbindungen setzen den gelben Niederschlag zusammen, der bei der Neutralisation der alkalischen Lösung des Thiosultons entsteht, und zwar ist darin das zunächst gebildete Naphtylendisulfoxyd nur in verhältnismäßig geringer Menge vorhanden.

Schließlich setzt sich auch ein Teil des Disulfoxyds nach folgender Gleichung um:



Das Naphtylendisulfid scheidet sich beim Kochen der alkalischen Lösung aus und wird abfiltriert. Das Naphtalindisulfinsäureanhydrid erhält man nach Absaugen des gelben Niederschlags aus dessen neutralem Filtrat durch stärkeres Ansäuern mit verdünnter Salzsäure. Aus Alkohol kristallisiert es in weißen Nadeln, die bei 150° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen.

Wenn man den gelben Niederschlag allein mit Natronlauge erhitzt, so bildet sich Naphtylendisulfid in größerer Menge. In diesem Falle gibt der Naphtylenthiosulfinsäureester auch seinen Sauerstoff ab. Es entstehen dabei die gleichen Verbindungen wie vorher, nur in einem andern Verhältnisse.

1,8-Naphtylendisulfid.

Naphtylendisulfid ist bereits von v. Hüllessem und von Stötter dargestellt worden durch Reduktion des aus Thiosulton und Naphtylensulfonsulfoxyd bestehenden Gemisches, wie man es aus der Sulfosulfinsäure mit Phosphoroxychlorid bekommt, mittels Natriumamalgam. Ich habe es nach der von Stötter angegebenen Vorschrift dargestellt, ging aber von reinem Thiosulton aus.

10 g Thiosulton wurden in einer Mischung von zwei Teilen Alkohol und einem Teil Wasser gelöst. In die möglichst konzentrierte Lösung wurden dann unter Erhitzen im Verlauf von fünf Stunden 100 g fünfprozentiges Natriumamalgam in kleinen Mengen eingetragen. Die Lösung wurde dann vom Quecksilber abgegossen und noch heiß mit konzentrierter Salzsäure in geringem Überschuß versetzt. War die Lösung konzentriert genug, so schied sich beim Abkühlen das Naphtylendisulfid in roten Nadeln oder Würfeln ab. Aus Alkohol kristallisiert es in Nadeln, die bei 119° schmelzen.

Oxydation des 1,8-Naphtylendisulfids mit Wasserstoffsuperoxyd[1].

0,5 g (1 Mol.) aus Alkohol umkristallisiertes Naphtylendisulfid wurde in 10 ccm heißem Eisessig gelöst und die Lösung rasch abgekühlt, wobei sich das Disulfid in feinen Kristallen abscheidet. Dann wurden 0,9 g (3 Mol.) 30-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd hinzugegeben und unter wiederholtem Umschütteln ungefähr 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit waren die Kristalle völlig verschwunden, und die Lösung war klar geworden. Falls doch noch etwas Disulfid unverändert geblieben war, wurde es abfiltriert und das Filtrat mit Wasser und etwas Kochsalz versetzt, wodurch sich nach einiger Zeit ein gelber kristallinischer Niederschlag bildete. Dieser wurde gut getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert. Ich erhielt so gelbe Nadeln oder Blättchen, die bei 76° schmolzen. Sie waren leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Wenn man die Oxydation mit größeren Mengen ausführt, bekommt man leicht ein verharztes Produkt, das sich schwer umkristallisieren läßt.

Die Analysen stimmten genau mit denen der gelben Verbindung überein, die ich aus dem Thiosulton erhalten hatte (S. 27). Nach der Schwefelbestimmung käme ihr die Formel $C_{10}H_6OS_2$ zu.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab hierfür wieder 2 % Kohlenstoff zu wenig.

Schwefelbestimmung.

0,1690 g Substanz: 0,3854 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_6OS_2$ (Mol.-Gew. = 206).

[1] Hinsberg, Ber. 41, 2838 und 4296.

Berechnet:	Gefunden:
31,07 % S.	31,31 % S.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

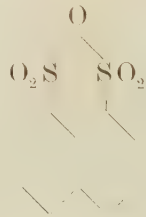
0,1422 g Substanz: 0,2932 g CO_2 und 0,0394 g H_2O.

$C_{10}H_6OS_2$ (Mol.-Gew. = 206).

Berechnet:	Gefunden:
58,20 % C.	56,23 % C.
2,93 % H.	3,10 % H.

Wendet man einen größeren Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd an, so erhält man nicht, wie man erwarten sollte, das Disulfoxyd, sondern die Oxydation geht weiter bis zum Anhydrid der Disulfosäure.

1,5 g (1 Mol.) Naphtylendisulfid wurden in 15 ccm Eisessig unter Erhitzen gelöst und dann rasch abgekühlt. Dann wurden 5,4 g (6 Mol.) 30-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd hinzugegeben. Nach 24 Stunden hatten sich 0,6 g eines in Nadeln kristallisierenden Oxydationsproduktes abgeschieden. Aus Benzol kristallisierte es in Nadeln, die bei 228—230° unter Zersetzung schmolzen. Dieselbe Verbindung wurde auch erhalten, wenn man das Anhydrid der Disulfinsäure mit überschüssigem 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd oxydierte. Wie aus der Analyse hervorgeht, stellt diese Verbindung das Anhydrid der Naphtalindisulfosäure dar:



Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2042 g Substanz: 0,3323 g CO_2 und 0,0438 g H_2O.

$C_{10}H_6O_5S_2$ (Mol.-Gew. = 270).

Berechnet:	Gefunden:
44,41% C.	44,38% C.
2,24% H.	2,40% H.

Bei andern Oxydationsversuchen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Chromsäure in Eisessig und Kaliumpermanganat in Aceton, konnten keine Oxydationsprodukte isoliert werden. Die Oxydation war jedenfalls bis zu der leicht löslichen Naphtalindisulfosäure vor sich gegangen.

Oxydationsversuche mit dem Thiosulton.

Alle Versuche, das Thiosulton mittels Wasserstoffsuperoxyd oder Chromsäure weiter zu oxydieren, mißlangen. Einen Teil des Thiosultons erhielt ich stets unverändert zurück, der Rest wurde zerstört. Das Thiosulton verhält sich also in dieser Hinsicht ebenso wie andere Sulfidsulfone.

Umsetzung des Thiosultons mit Benzylchlorid.

Die Benzylierung des Thiosultons bereitete anfangs Schwierigkeiten. Bei den ersten Versuchen erhielt ich stets Schmieren, die sich schwer umkristallisieren ließen. Wie dann andere Versuche ergaben, bestand die Ursache allein darin, daß ich das Reaktionsprodukt vor der Wasserdampfdestillation angesäuert hatte. Die Benzylierung des Thiosultons wurde in folgender Weise ausgeführt:

2,2 g (1 Mol.) Thiosulton wurden mit 25 ccm verdünntem Alkohol zum Sieden erhitzt, wobei sich das Thiosulton nicht vollständig löste. Nach Zugabe von 6,5 g (5 Mol.) Benzylchlorid entstand eine klare Lösung. Diese wurde mit konzentrierter alkoholischer Natronlauge, die 7 g (18 Mol.) Natriumhydroxyd enthielt, versetzt und zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei eine reichliche Kochsalzabscheidung eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf destilliert, um das überschüssige Benzylchlorid zu entfernen, und darauf etwas eingeengt. Beim Aussalzen mit Kochsalz bildete sich ein weißer Niederschlag. Nach dem Trocknen wurde er aus Toluol, dem ein wenig Alkohol zugesetzt war, umkristallisiert. Auf Zufügen von wenig Ligroin schieden sich feine weiße Nadeln aus, die bei 244° schmolzen. Durch nochmaliges Umkristallisieren stieg der F. P. auf 260°. Sie sind leicht

löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig, Pyridin, schwer löslich in Benzol, Toluol, unlöslich in Ligroin. Wie aus den Analysen hervorgeht, stellen sie den Benzyläther des 1,8-thionaphtolsulfosauren Natriums dar.

Schwefelbestimmung.

0,1096 g Substanz: 0,1468 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{13}O_3S_2Na$ (Mol.-Gew. = 352).

Berechnet:	Gefunden:
18,18 % S.	18,39 % S.

Wurde das Filtrat von dem durch Aussalzen erhaltenen Benzyläther der Thionaphtolsulfosäure mit verdünnter Salzsäure angesäuert, so fiel zunächst eine Schmiere, dann ein kristallinischer Niederschlag aus. Beide wurden vereinigt und in Natriumkarbonat gelöst, wobei ein unlöslicher rötlicher Rückstand blieb. Beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol ergab dieser Rückstand gelbe Blättchen vom F. P. 144°. Er besteht also aus unverändertem Thiosulton. Aus der alkalischen Lösung schieden sich beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure gelbe Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 153° zu schmelzen begannen. Wie aus den Analysen hervorgeht, stimmen diese Nadeln mit dem Anhydrid der Naphtylendisulfinsäure überein.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1644 g Substanz: 0,3030 g CO_2 und 0,0446 g H_2O.

$C_{10}H_6O_3S_2$ (Mol.-Gew. = 238).

Berechnet:	Gefunden:
50,42 % C.	50,28 % C.
2,52 % H.	3,03 % H.

Schwefelbestimmung.

0,1666 g Substanz: 0,3290 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_6O_3S_2$ (Mol.-Gew. = 238).

Berechnet:	Gefunden:
26,92% S.	27,11% S.

Aus diesen Versuchen folgt, daß sich ungefähr nur die Hälfte des angewandten Thiosultons mit dem Benzylchlorid umgesetzt hat. Ein Teil blieb unverändert und ein anderer gab das Endprodukt, das auch bei der Spaltung von Thiosulton mit Natronlauge allein entsteht.

Einwirkung von Benzylchlorid auf das Anhydrid der Naphtalindisulfinsäure.

Mehrfache Versuche, das Anhydrid der Naphtalindisulfinsäure in alkalischer Lösung mit Benzylchlorid umzusetzen, hatten keinen Erfolg; es wurde stets nur das unveränderte Ausgangsmaterial wiedergewonnen.

Einwirkung von Benzylchlorid auf Naphtalin-1,1¹-disulfid-8,8¹-disulfosäure.

Während Disulfide, deren Schwefelatome an Kohlenstoffatome mit benachbarter Doppelbindung gekettet sind, bei Einwirkung von Alkalien unter Abspaltung von elementarem Schwefel hydrolysiert werden[1], werden Disulfide, deren benachbarte Doppelbindung beständigen Ringen angehört, durch Alkali in Merkaptane und Sulfinsäuren gespalten[2].

[1] E. Fromm, Annalen 348, 144.

[2] Annalen 361, 343; Fromm und Wittmann, Ber. 41, 2267 und 3403.

Die Naphtalin-1,1¹-disulfid-8,8¹-disulfosäure müßte sich ihrer Konstitution nach wie die zweite Klasse der Disulfide verhalten.

Ich konnte jedoch auf keine Weise eine Benzylverbindung darstellen, sondern erhielt stets die Naphtalindisulfiddisulfosäure als Natriumsalz unverändert zurück.

Der Grund für die Beständigkeit dieses Disulfids gegen die Einwirkung der Natronlauge ist wohl in der in Peristellung befindlichen Sulfogruppe zu suchen.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Meigen im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau (Abteilung der naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät) ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Meigen, für die wertvollen Ratschläge und die mir jederzeit freundlichst geleistete Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Erich Koehler.